UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA MARRAKECH

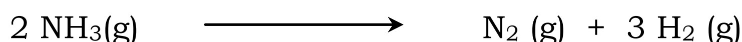
DEPARTEMENT DE CHIMIE
Année : 2009/2010

S2 - FILIERES SMC /SMP
***1er Contrôle* de Chimie Générale II**

Exercice I

L'ammoniac NH_3 subit une réaction de décomposition thermique (supposée totale) en phase gazeuse pour donner du dihydrogène et du diazote selon la réaction :

$$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$$



1- Sachant qu'à T_1 = 298 K, l'enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux est de – 46,1 kJ.mol^{-1}, calculer pour la réaction considérée :

a- l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°_{(298\ K)}$,

b- l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U°_{(298\ K)}$,

c- l'entropie standard de réaction $\Delta_r S°_{(298\ K)}$,

2- La réaction est réalisée à T_2 = 598 K avec une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°_{(598\ K)}$ = 106 kJ.mol^{-1}.

a- Calculer la capacité calorifique molaire à pression constante c_p de NH_3 (g) (supposée indépendante de la température).

b- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S°_{(598\ K)}$ à T_2 = 598 K.

3- A l'aide des résultats obtenus, discuter la spontanéité de la réaction aux deux températures T_1 et T_2 sous une pression égale à 1 bar.

Données :

- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1},

Entropies molaires standard à 298 K (en J.mol^{-1}.K^{-1})

$S^o_{(NH_3,g)} = 192{,}3$ $S^o_{(N2,g)} = 191{,}5$ $S^o_{(H_2,g)} = 130{,}6$

Capacités calorifiques molaires (en J.mol^{-1}.K^{-1})

$c_{p(N_2,g)} = 29{,}1$ $c_{p(H_2,g)} = 28{,}9$

Exercice II

On réalise, à 25°C et à volume constant, la combustion de 0,017 mol de tétraméthylsilane (TMS) liquide, de formule $Si(CH_3)_4$, dans un excès de dioxygène dans une bombe calorimétrique. La valeur en eau μ du calorimètre vaut 3623,4 g et la variation de température relevée est de 4,43°C.

1- Ecrire la réaction de combustion du TMS liquide sachant qu'elle produit du dioxyde de silicium SiO_2 (s) en plus de CO_2 (g) et H_2O (liq).

2- En négligeant la quantité de chaleur absorbées par les produits de la réaction, déterminer la chaleur de combustion Q_v produite par la réaction.

3- En déduire l'énergie interne standard $\Delta_c U°_{(298\ K)}$ et l'enthalpie standard $\Delta_c H°_{(298\ K)}$ de combustion du TMS liquide à 298 K.

4- Déterminer l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°_{(298\ K)}$ du TMS liquide.

5- A partir de la réaction de combustion du TMS liquide à 298 K et en utilisant les enthalpies de changement d'état nécessaires, établir un cycle permettant de déterminer l'enthalpie de la liaison Si-C. Calculer sa valeur.

Données :

- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$,

- Capacité calorifique massique de l'eau : c = 4,18 $J.g^{-1}.K^{-1}$,

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en $J.mol^{-1}$)

$\Delta_f H^o_{(CO_2,g)} = -393{,}5$ $\quad\Delta_f H^o_{(H_2O,liq)} = -285{,}8$ $\quad\Delta_f H^o_{(SiO_2,s)} = -909{,}06$

- Enthalpies de liaison (en $kJ.mol^{-1}$) :

$\Delta_\ell H^o_{(C=O)} = -798$ $\quad\Delta_\ell H^o_{(O-H)} = -463$ $\quad\Delta_\ell H^o_{(C-H)} = -414$ $\quad\Delta_\ell H^o_{(O=O)} = -498$

$\Delta_\ell H^o_{(Si=O)} = -796$

- Enthalpie standard de vaporisation du TMS :

$$\Delta_{vap} H^o_{(TMS,298K)} = 24{,}48\ kJ.mol^{-1}$$

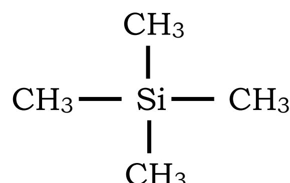
- Enthalpie standard de sublimation de SiO_2 à 298 K :

$$\Delta_{sub} H^o_{(SiO_2,298K)} = 216\ kJ.mol^{-1}$$

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 298 K :

$$\Delta_{vap} H^o_{(H_2O,298K)} = 44{,}37\ kJ.mol^{-1}$$

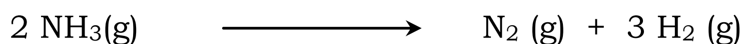
- Formule semi-développée du TMS :



Corrigé du 1er Contrôle de Chimie générale - 2009 / 2010

Exercice I

$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$



1- a-

$$\Delta_r H^o_{(298\,K)} = \Delta_f H^o_{(N_2,g,298\,K)} + 3\Delta_f H^o_{(H_2,g,298\,K)} - 2\Delta_f H^o_{(NH_3,g,298\,K)} = -2\Delta_f H^o_{(NH_3,g,298\,K)}$$

$$\Delta_r H^o_{(298\,K)} = 92{,}2\,kJ.mol^{-1}$$

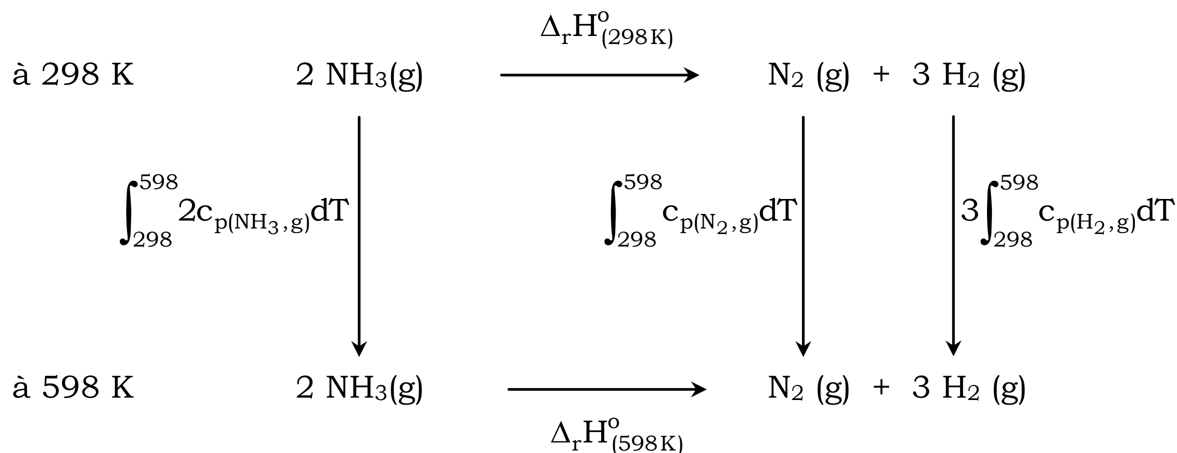
b- $\Delta_r U^o_{(298\,K)} = \Delta_r H^o_{(298\,K)} - RT(\Delta_r \nu)_{gaz}$ avec $(\Delta_r \nu)_{gaz} = 2$

$$\Delta_r U^o_{(298\,K)} = 89{,}72\,kJ.mol^{-1}$$

c- $\Delta_r S^o_{(298\,K)} = S^o_{(N_2,g,298\,K)} + 3S^o_{(H_2,g,298\,K)} - 2S^o_{(NH_3,g,298\,K)} = -2\Delta_f H^o_{(NH_3,g,298\,K)}$

$$\Delta_r S^o_{(298\,K)} = 198{,}7\,J.mol^{-1}.K^{-1}$$

2- a-



$$\Delta_r H^o_{(598\,K)} = \Delta_r H^o_{(298\,K)} + \int_{298}^{598} \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right] dT$$

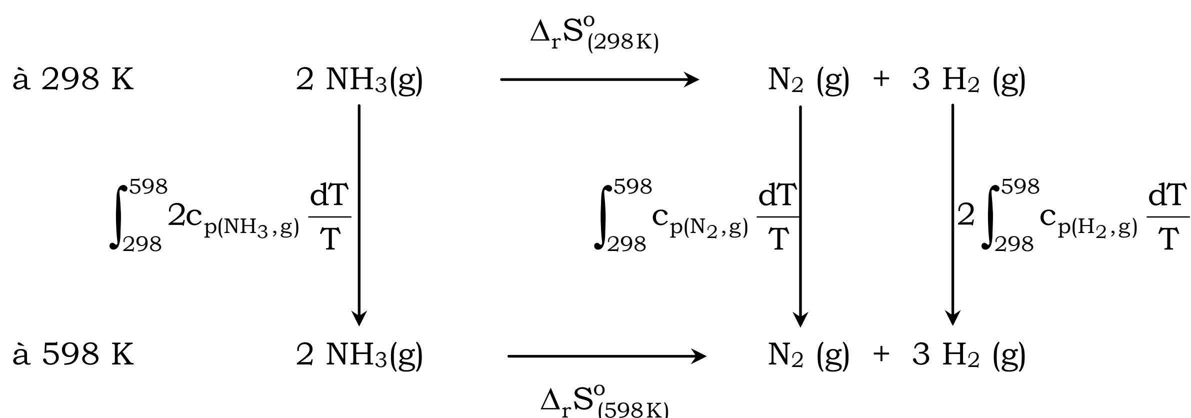
Les capacités calorifiques sont constantes :

$$\Delta_r H^o_{(598\,K)} = \Delta_r H^o_{(298\,K)} + \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right](598 - 298)$$

$$c_{p(NH_3,g)} = \frac{1}{2}\frac{\Delta_r H^o_{(298\,K)} - \Delta_r H^o_{(598\,K)}}{598 - 298} + \frac{1}{2}\left(c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)}\right)$$

$$c_{p(NH_3,g)} = 34{,}9\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

b- En utilisant identique au précédent,



$$\Delta_r S^o_{(598K)} = \Delta_r S^o_{(298K)} + \int_{298}^{598} \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^o_{(598K)} = \Delta_r S^o_{(298K)} + \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right] \ln\left(\frac{598}{298}\right)$$

$$\Delta_r S^o_{(598K)} = 230{,}74 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

3- La condition de spontanéité d'après le deuxième principe : $dS > \frac{\delta Q}{T}$ ou bien $\Delta S > \int \frac{\delta Q}{T}$. Pour une réaction chimique s'opérant sous la pression standard P° = 1 bat et à une température constante de T, la condition de spontanéité devient $\Delta S^o_{(T)} > \frac{\Delta H^o_{(T)}}{T}$ ou bien $\Delta_r S^o_{(T)} - \frac{\Delta_r H^o_{(T)}}{T} > 0$.

A T = 298 K, $\Delta_r S^o_{(298K)} = 198{,}7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\Delta_r H^o_{(298K)} = 92{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r S^o_{298K} - \frac{\Delta_r H^o_{298K}}{298} = 198{,}7 - \frac{92{,}2.10^3}{298} = -110{,}69 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} < 0$. La réaction n'est pas spontanée à 298 K et sous 1 bar.

A T = 598 K, $\Delta_r S^o_{(598K)} = 230{,}74 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\Delta_r H^o_{(598K)} = 106 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r S^o_{298K} - \frac{\Delta_r H^o_{298K}}{298} = 230{,}74 - \frac{106.10^3}{598} = 53{,}48 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} > 0$. La réaction est spontanée à 598 K et sous 1 bar.

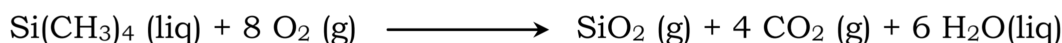
Remarque : On peut raisonner avec $\Delta_r G^o_{(T)}$. La réaction est spontanée sous 1 bar et à la température T si $\Delta_r G^o_{(T)} < 0$. On le vérifie en l'explicitant :

$\Delta_r G^o_{(298K)} = \Delta_r H^o_{(298K)} - 298.\Delta_r S^o_{(298K)} = 32{,}98 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$ non spontanée

$\Delta_r G^o_{(598K)} = \Delta_r H^o_{(598K)} - 598.\Delta_r S^o_{(598K)} = -31{,}98 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$. spontanée.

Exercice II

1- La réaction de combustion du TMS s'écrit :



$$Si(CH_3)_4\ (liq) + 8\ O_2\ (g) \longrightarrow SiO_2\ (g) + 4\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O(liq)$$

2- Le calorimètre est isolé, la chaleur fournie par la réaction est reçue par le calorimètre :

$$Q_{réaction} + Q_{calorimètre} = 0$$

$$Q_{calorimètre} = C_{calorimètre}.\Delta T$$

ou bien $$Q_{calorimètre} = (mc)_{calorimètre}.\Delta T$$

ou bien $$Q_{calorimètre} = (\mu c_{eau}).\Delta T$$

<u>Remarque :</u> La valeur en eau du calorimètre μ est la masse d'eau qui a la même capacité calorifique que le calorimètre.

$$Q_{réaction} = -\ (\mu c_{eau}).\Delta T$$

$$Q_{réaction} = Q_v = -\ 67,1\ kJ$$

3- La quantité de chaleur dégagée à volume constant est :

$$Q_v = \Delta U = \xi.\Delta_c U^o_{(TMS,liq,298K)} = -\ 67,1\ kJ.$$

	$Si(CH_3)_4$	O_2	SiO_2	CO_2	H_2O
t = 0	0,017	n'	0	0	0
$t = t_f$	$(0,017 - \xi)$	$(n' - 8\xi)$	ξ	4ξ	6ξ

On a utilisé un excès de dioxygène, la combustion de 0,017 mole de TMS (liq) est donc complète $\longrightarrow$ $\xi = 0,017$ mol.

$$\Delta_c U^o_{(TMS,liq,298K)} = \frac{-67,1}{0,017} = -3946,82\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_c H^o_{(TMS,298K)} = \Delta_c U^o_{(TMS,298K)} + RT(\Delta_r \nu)_{gaz} \qquad \text{avec} \qquad (\Delta_r \nu)_{gaz} = -4$$

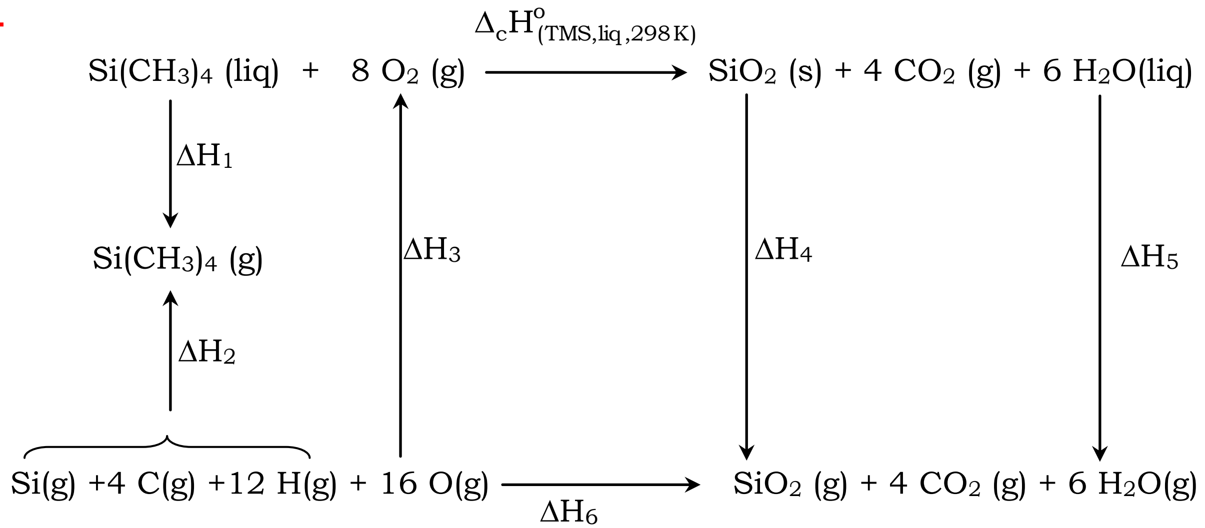
$$\Delta_c H^o_{(TMS,298K)} = -3956,73\ kJ.mol^{-1}$$

4-

$$\Delta_c H^o_{(TMS,298K)} = \Delta_f H^o_{(SiO_2,s,298K)} + 4\,\Delta_f H^o_{(CO_2,g,298K)} + 6\,\Delta_f H^o_{(H_2O,liq,298K)} - 8\,\Delta_f H^o_{(O_2,g,298K)} - \Delta_f H^o_{(TMS,liq,298K)}$$

$$\Delta_f H^o_{(TMS,liq,298K)} = -241,13\ kJ.mol^{-1}$$

5-



$$\Delta_c H^o_{(TMS,liq,298K)} + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_6 + \Delta H_3 - \Delta H_2 - \Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_1 = \Delta_{vap} H^o_{(TMS,298K)} \qquad \Delta H_2 = 4\Delta_\ell H_{(Si-C)} + 12\Delta_\ell H_{(C-H)} \qquad \Delta H_3 = 8\Delta_\ell H_{(O=O)}$$

$$\Delta H_4 = \Delta_{sub} H^o_{(SiO_2,298K)} \qquad \Delta H_5 = \Delta_{vap} H^o_{(H_2O,298K)}$$

$$\Delta H_6 = 2\Delta_\ell H_{(Si=O)} + 8\Delta_\ell H_{(C=O)} + 12\Delta_\ell H_{(O-H)}$$

$$\Delta_\ell H_{(Si-C)} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 2\Delta_\ell H_{(Si=O)} + 8\Delta_\ell H_{(C=O)} + 12\Delta_\ell H_{(O-H)} - 8\Delta_\ell H_{(O=O)} - 12\Delta_\ell H_{(C-H)} \\ - \Delta_{sub} H^o_{(SiO_2,298K)} - 6\Delta_{vap} H^o_{(H_2O,298K)} + \Delta_{vap} H^o_{(TMS,298K)} - \Delta_c H^o_{(TMS,liq,298K)} \end{pmatrix}$$

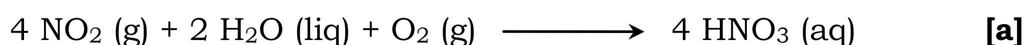
$$\Delta_\ell H_{(Si-C)} = -270{,}25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

UNIVERSITE CADI AYYAD **DEPARTEMENT DE CHIMIE**
FACULTE DES SCIENCES **2010/2011**
SEMLALIA MARRAKECH

FILIERES SMC /SMP
Module de Chimie Générale II (S2)
1er Contrôle (Durée 2h)

Exercice I

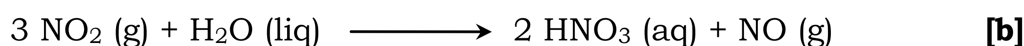
La préparation industrielle de l'acide nitrique HNO_3 se fait selon la réaction :



$$4\ NO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (liq) + O_2\ (g) \longrightarrow 4\ HNO_3\ (aq) \qquad \textbf{[a]}$$

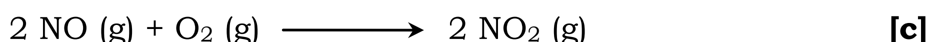
Cette réaction se fait en deux étapes :

- Hydratation de NO_2 (g) :



$$3\ NO_2\ (g) + H_2O\ (liq) \longrightarrow 2\ HNO_3\ (aq) + NO\ (g) \qquad \textbf{[b]}$$

- Recyclage de NO_2 (g) par oxydation de NO :



$$2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ NO_2\ (g) \qquad \textbf{[c]}$$

1- Exprimer $\Delta_r H^o_{a(298K)}$ en fonction de $\Delta_r H^o_{b(298K)}$ et $\Delta_r H^o_{c(298K)}$.

2- Calculer la valeur de $\Delta_r H^o_a$ à 298 K.

Données :

$\Delta_r H^o_{b(298K)} = -136{,}7\ kJ.mol^{-1}$ $\qquad$ $\Delta_r H^o_{c(298K)} = -114{,}1\ kJ.mol^{-1}$

Exercice II

Le diborane B_2H_6 est un gaz incolore à température ambiante. Il est obtenu à partir du bore solide et du dihydrogène gazeux et forme avec l'air des mélanges hautement explosifs.

1- Ecrire la réaction de formation du diborane B_2H_6 (g) à T_1 = 298 K.

2- Ecrire la réaction de combustion du diborane B_2H_6 (g) à 298 K sachant qu'elle produit de l'anhydride borique B_2O_3 (s) et H_2O (liq).

3- Sachant que la combustion complète à P constante et à 298 K de 48,9 L de B_2H_6 gazeux (gaz supposé parfait, volume mesuré sous P = 1 atm et à T = 298 K) dégage une quantité de chaleur de 4310 kJ :

a- Calculer l'enthalpie standard de combustion $\Delta_c H^o_{(298K)}$ du diborane gazeux.

b- En Déduire l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^o_{(298K)}$ du diborane gazeux.

4- La réaction de combustion du diborane est réalisée à 393 K.

a- Ecrire la réaction de combustion à cette température.

b- Etablir un cycle permettant la détermination de $\Delta_c H^o_{(393K)}$ à partir de $\Delta_c H^o_{(298K)}$ et des autres données nécessaires. Calculer la valeur de $\Delta_c H^o_{(393K)}$.

Données :

- Constante des gaz parfaits : R = 0,082 $L.atm.mol^{-1}.K^{-1}$

- Enthalpies de formation standard à 298 K (en $kJ.mol^{-1}$) :

$\Delta_f H^o_{(B_2O_3,s)} = -1254,5$ $\qquad$ $\Delta_f H^o_{(H_2O,liq)} = -285,8$

- Capacités calorifiques molaires à pression constante (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$.) :

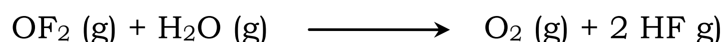
$cp_{(B_2O_3,s)} = 0,7$ $\qquad$ $cp_{(H_2O,liq)} = 75,2$ $\qquad$ $cp_{(O_2,g)} = 29,4$

$cp_{(B_2H_6,g)} = 56,4$ $\qquad$ $cp_{(H_2O,g)} = 30,2$

- Chaleur latente de vaporisation : $\Delta_{éb} H^o_{(H_2O,373K)} = 40,5\ kJ.mol^{-1}$.

Exercice III

On considère la réaction chimique suivante, réalisée en phase gazeuse sous 1 bar et à 298 K :

OF_2 (g) + H_2O (g)  O_2 (g) + 2 HF g)

1- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^o_{(298K)}$.

2- En Déduire l'enthalpie de la liaison O-F.

3- Calculer l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^o_{(298K)}$.

4- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^o_{(298K)}$.
Interpréter.

5- Conclure quant à la spontanéité de la réaction à 298 K.

Données :

- Les gaz sont supposés parfaits (R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en $kJ.mol^{-1}$) :

$\Delta_f H^o_{(OF_2,g)} = 23$ $\qquad$ $\Delta_f H^o_{(H_2O,g)} = -241,8$ $\qquad$ $\Delta_f H^o_{(HF,g)} = -271$

- Entropies standard absolues à 298 K (en J. $mol^{-1}.K^{-1}$) :

$S^o_{(OF_2,g)} = 246,6$ $\qquad$ $S^o_{(H_2O,g)} = 188,7$ $\qquad$ $S^o_{(HF,g)} = 173,7$ $\qquad$ $S^o_{(O_2,g)} = 205$

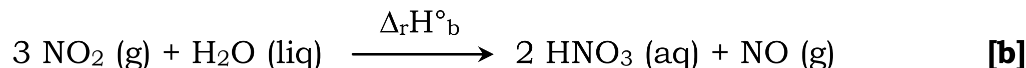
- Enthalpies de liaison à 298 K (en kJ. mol^{-1}) :

$\Delta_\ell H^o_{(H-F)} = -435$ $\qquad$ $\Delta_\ell H^o_{(O-H)} = -366$ $\qquad$ $\Delta_\ell H^o_{(O=O)} = -498$.

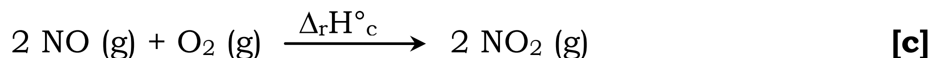
Corrigé du 1er Contrôle de Chimie générale - 2010 / 2011

Exercice I

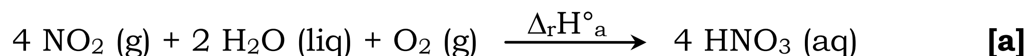
1-



$$3\ NO_2\ (g) + H_2O\ (liq) \xrightarrow{\Delta_r H°_b} 2\ HNO_3\ (aq) + NO\ (g) \qquad [b]$$



$$2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \xrightarrow{\Delta_r H°_c} 2\ NO_2\ (g) \qquad [c]$$

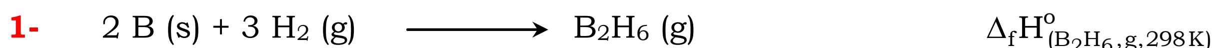


$$4\ NO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (liq) + O_2\ (g) \xrightarrow{\Delta_r H°_a} 4\ HNO_3\ (aq) \qquad [a]$$

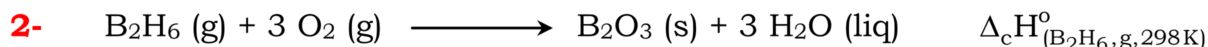
$$\Delta_r H^o_{a(298K)} = 2\,\Delta_r H^o_{b(298K)} + \Delta_r H^o_{c(298K)}$$

2- $\Delta_r H^o_{a(298K)}$ = - 387,5 kJ.mol^{-1}.

Exercice II



1- $2\ B\ (s) + 3\ H_2\ (g) \longrightarrow B_2H_6\ (g) \qquad \Delta_f H^o_{(B_2H_6,g,298K)}$



2- $B_2H_6\ (g) + 3\ O_2\ (g) \longrightarrow B_2O_3\ (s) + 3\ H_2O\ (liq) \qquad \Delta_c H^o_{(B_2H_6,g,298K)}$

3- a- Un volume V = 48,9 L de B_2H_6 (g) renferme sous 1 atm et à 298 K, un nombre de moles : $n_0 = \frac{PV}{RT} = \frac{1.48,9}{0,082.298} = 2$ mol de B_2H_6 (g).

La quantité de chaleur dégagée à pression constante est :

$$Q_p = \Delta H = \xi.\Delta_c H^o_{(B_2H_6,298K)} = -\ 4310\ kJ.$$

	B_2H_6	O_2	B_2O_3	H_2O
t = 0	n_0	n’	0	0
t = t_f	$n_0 - \xi$	$n' - 3\xi$	ξ	3ξ

La combustion complète de n moles de B_2H_6 (g) nécessite n_0 -, soit ξ = 2 mol.

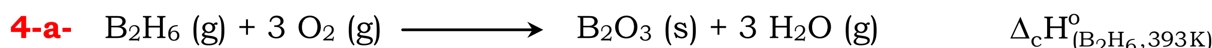
$$\Delta_c H^o_{(B_2H_6,298K)} = -2155\ kJ.mol^{-1}$$

3-b-

$$\Delta_c H^o_{(B_2H_6,g,298K)} = 3\Delta_f H^o_{(H_2O,liq,298K)} + \Delta_f H^o_{(B_2O_3,s,298K)} - \Delta_f H^o_{(B_2H_6,g,298K)} - 3\Delta_f H^o_{(O_2,g,298K)}$$

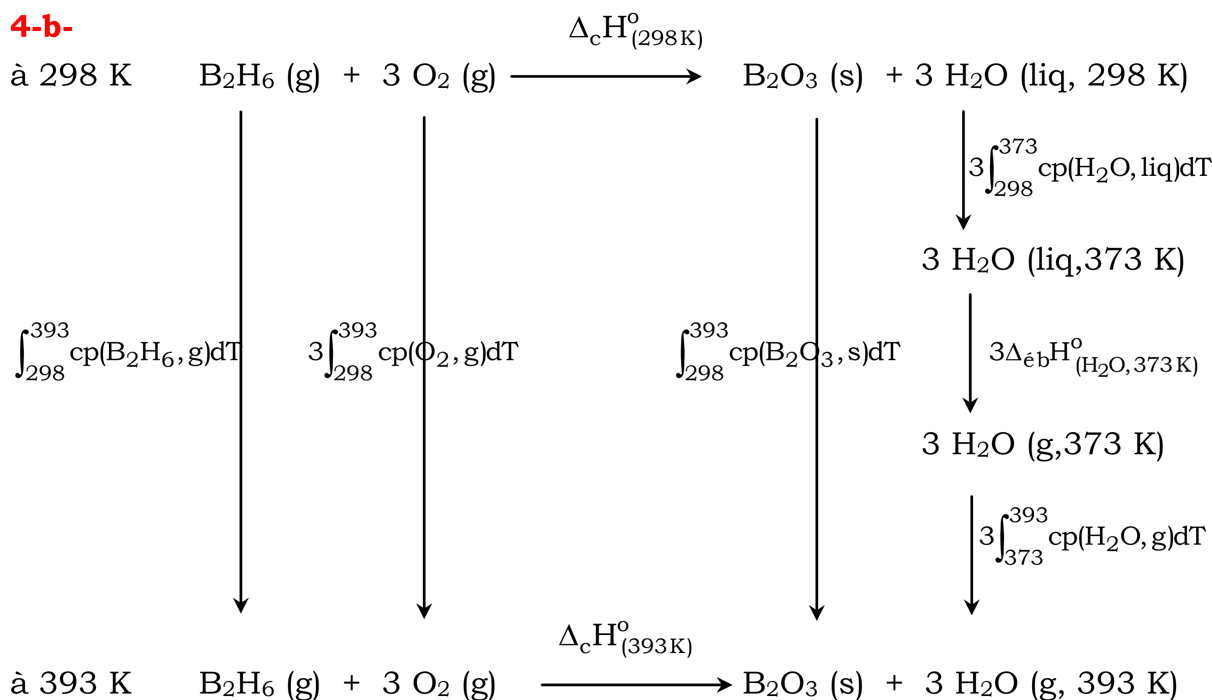
$$\Delta_f H^o_{(B_2H_6,g,298K)} = 43,1\ kJ.mol^{-1}$$

4-a-



$B_2H_6\,(g) + 3\,O_2\,(g) \longrightarrow B_2O_3\,(s) + 3\,H_2O\,(g) \qquad \Delta_c H^o_{(B_2H_6,393K)}$

4-b-



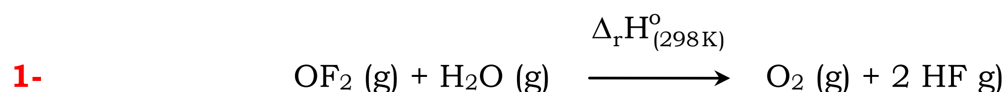
$$\Delta_c H^o_{(393K)} = \Delta_c H^o_{(298K)} + \int_{298}^{393}[cp(B_2O_3,s) - cp(B_2H_6,g) - 3cp(O_2 g)]dT + 3\int_{298}^{373} cp(H_2O, liq)dT$$

$$+ 3\Delta_{éb}H^o_{(H_2O,373K)} + 3\int_{373}^{393} cp(H_2O, g)dT$$

$$\Delta_c H^o_{(393K)} = -2028{,}44\ kJ.mol^{-1}$$

Exercice III

1-

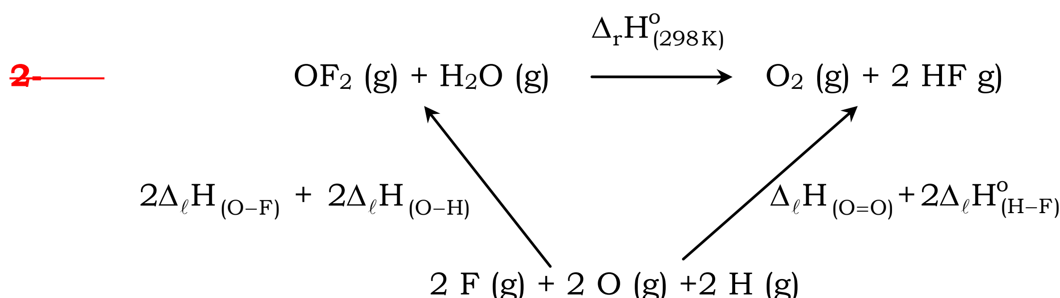


$$OF_2\,(g) + H_2O\,(g) \xrightarrow{\Delta_r H^o_{(298K)}} O_2\,(g) + 2\,HF\,g)$$

$$\Delta_r H^o_{(298K)} = 2\Delta_f H^o_{(HF,g,298K)} + \Delta_f H^o_{(O_2,g,298K)} - \Delta_f H^o_{(OF_2,g,298K)} - \Delta_f H^o_{(H_2O,g,298K)}$$

$$\Delta_r H^o_{(298K)} = -323{,}2\ kJ.mol^{-1}$$

2-



$$\Delta_r H^o_{(298K)} = 2\Delta_\ell H^o_{(H-F)} + \Delta_\ell H^o_{(O=O)} - 2\Delta_\ell H^o_{(O-H)} - 2\Delta_\ell H^o_{(O-F)}$$

$$\Delta_\ell H^o_{(O-F)} = \frac{1}{2}\left[2\Delta_\ell H^o_{(H-F)} + \Delta_\ell H^o_{(O=O)} - 2\Delta_\ell H^o_{(O-H)} - \Delta_r H^o_{(298K)}\right] = -156{,}4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- $$\Delta H^o_{(T)} = \Delta U^o_{(T)} + \Delta(PV)_{(T)} = \Delta U^o_{(T)} + RT(\Delta n)_{gaz}$$

$$\Delta_r H^o_{(T)} = \Delta_r U^o_{(T)} + RT(\Delta_r \nu)_{gaz}$$

$$(\Delta_r \nu)_{gaz} = 3 - 2 = 1 \longrightarrow \Delta_r H^o_{(298K)} = \Delta_r U^o_{(298K)} + 298.R$$

$$\Delta_r U^o_{(298K)} = \Delta_r H^o_{(298K)} - RT = -325{,}68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4-

$$\Delta_r S^o_{(298K)} = 2S^o_{(HF,g,298K)} + S^o_{(O_2,g,298K)} - S^o_{(OF_2,g,298K)} - S^o_{(H_2O,g,298K)} = 117{,}1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S^o_{(298K)} > 0$ en accord avec l'augmentation du désordre $(\Delta_r \nu_{(gaz)} > 0)$.

5- La condition de spontanéité d'après le deuxième principe : $dS > \frac{\delta Q}{T}$ ou bien $\Delta S > \int \frac{\delta Q}{T}$. Pour une réaction chimique s'opérant sous la pression standard P° = 1 bat et à une température constante de T, la condition de spontanéité devient $\Delta S^o_{298K} > \frac{\Delta H^o_{298K}}{298}$ ou bien $\Delta_r S^o_{298K} - \frac{\Delta_r H^o_{298K}}{298} > 0$.

$$\Delta_r S^o_{(298K)} = 117{,}1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^o_{(298K)} = -323{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^o_{298K} - \frac{\Delta_r H^o_{298K}}{298} = 117{,}1 + \frac{323{,}2.10^3}{298} = 2255{,}5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} > 0$. La réaction est spontanée à 298 K et sous 1 bar.

<u>Remarque :</u> On peut raisonner avec $\Delta_r G^o_{(298K)}$. La réaction est spontanée sous 1 bar et à 298 K si $\Delta_r G^o_{(298K)} < 0$. On le vérifie en l'explicitant :

$$\Delta_r G^o_{(298K)} = \Delta_r H^o_{(298K)} - 298.\Delta_r S^o_{(298K)} = -358{,}1 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0.$$

UNIVERITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
Année 2012 - 2013
15 Avril 2013

Filière SPMC – S2

1er Contrôle de Chimie Générale II (Durée 2 Heures)

Barème : I-A (6 points) I-B (7 points) II (7 points)

I- Réactivité du propane

A- Dans une bombe calorimétrique de capacité calorifique 1475 $J.K^{-1}$, on brûle 440 mg de propane gazeux C_3H_8 (g), en présence de la quantité nécessaire de dioxygène. Les produits de la réaction sont CO_2 gazeux et H_2O liquide. La température du calorimètre varie de 25,6 à 40,6°C. (On néglige la chaleur absorbée par les produits de la réaction).

1- Ecrire l'équation de la réaction de combustion de C_3H_8(g) à 298 K.

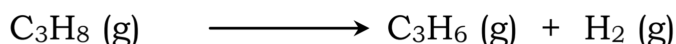
2- Déterminer la quantité de chaleur mise en jeu lors de cette combustion.

3- Déterminer l'énergie interne standard de combustion de C_3H_8 (g) à 298 K.

4- En déduire l'enthalpie standard de combustion de C_3H_8 (g) à 298 K.

5- Calculer l'enthalpie standard de formation de C_3H_8 (g) à 298 K.

B- On considère la réaction de déshydrogénation du propane :



$$C_3H_8\ (g) \longrightarrow C_3H_6\ (g) + H_2\ (g)$$

1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K :

a- en utilisant les enthalpies de liaisons,

b- en utilisant les enthalpies standard de combustion des réactifs et des produits.

c- Comparer les deux valeurs et conclure.

2- Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à 385 K.

Données :

- Masses molaires ($g.mol^{-1}$) : C : 12 H : 1
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
- Enthalpies standard de formation à 298 K (en $kJ.mol^{-1}$)

  $\Delta_f H°(CO_2, g) = -\ 393{,}51$ $\Delta_f H°(H_2O, liq) = -\ 285{,}83$

- Enthalpies standard de combustion à 298 K (en $kJ.mol^{-1}$) :

  $\Delta_c H°(C_3H_6, g) = -\ 2058$ $\Delta_c H°(H_2, g) = -\ 285{,}83$

- Enthalpies standard de liaison à 298 K (en $kJ.mol^{-1}$)

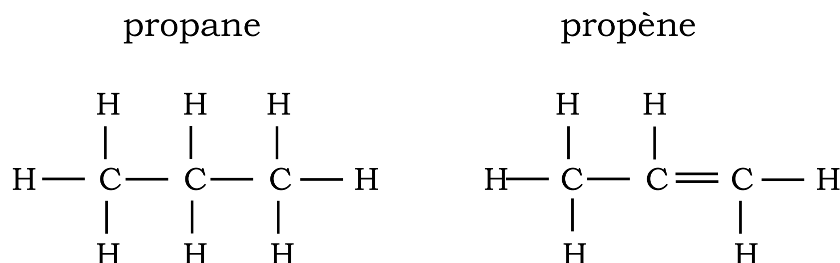
  $\Delta_l H°(C\text{-}H) = -\ 413$ $\Delta_l H°(C\text{-}C) = -\ 345$

  $\Delta_l H°(H\text{-}H) = -\ 436$ $\Delta_l H°(C{=}C) = -\ 615$

- Capacités calorifiques cp ($J.K^{-1}mol^{-1}$) :

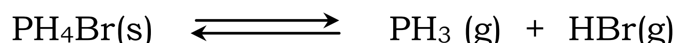
  $c_p(H_2, g) = 28{,}82$ $c_p(C_3H_8, g) = 73{,}5$ $c_p(C_3H_6, g) = 63{,}49$.

- Formules développées:



II- Décomposition du bromure de phosphonium

Le bromure de phosphonium PH_4Br solide se dissocie selon la réaction :



$$PH_4Br(s) \rightleftharpoons PH_3(g) + HBr(g)$$

1- Calculer la variance du système à l'équilibre dans les deux cas suivants :

a- Equilibre réalisé à partir d'un mélange quelconque des constituants.

b- Equilibre réalisé à partir de la dissociation de PH_4Br initialement seul.

c- Donner la signification de la variance dans chaque cas.

2- Calculer, à $T_1 = 298$ K, les grandeurs thermodynamiques standard de réaction $\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$ et $\Delta_r G°$ et commenter leurs signes.

3- En déduire la valeur de la constante d'équilibre Kp_1 à T_1 = 298 K.

4- Justifier dans quel sens se déplace l'équilibre si l'on augmente la température.

5- Calculer la constante d'équilibre Kp_2 à 350 K. On suppose que $\Delta_r H°$ est constante dans l'intervalle de température considéré.

6- Dans un réacteur de volume V = 5 L, initialement vide et maintenu à T_2 = 350 K, on introduit une masse m de PH_4Br (s), 0,1 mol de PH_3 (g) et 0,1 mol de HBr (g) (le volume occupé par le solide est négligeable devant celui du mélange gazeux).

a- Préciser le sens d'évolution du système. Justifier votre réponse.

b- Déterminer les pressions partielles de HBr et de PH_3 à l'équilibre.

<u>Données :</u>

- Constante des gaz parfaits : R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

- Enthalpies standard de formation et entropies standard absolues à 298K :

	$PH_4Br(s)$	$PH_3(g)$	HBr(g)
$\Delta_f H°_{(298\ K)}$ ($kJ.mol^{-1}$)	- 127,5	5,4	- 36,4
$S°_{(298\ K)}$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	109,9	209,8	198,5

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
24 Avril 2014

Filière SPMC – S2

1er Contrôle de Chimie Générale II (Durée 2 heures)

Exercice 1 : (9 points)

On considère la réaction de combustion de l'éthylamine $C_2H_5NH_2$ liquide à 298K et 1bar :



$$C_2H_5NH_2\ (l) + 19/4\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 7/2\ H_2O\ (l) + NO_2\ (g)$$

1- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 298K.

2- Calculer la chaleur qui accompagne la combustion de 10^{-2} mole d'éthylamine.

3- Dans une bombe calorimétrique, récipient indéformable et fermé en acier, porté à 298K, on brûle 10^{-2} mole d'éthylamine en présence de la quantité nécessaire d'oxygène. Quelle est la quantité de chaleur mise en jeu ?

4- a- A partir des enthalpies de liaison, déterminer l'enthalpie standard de formation de l'éthylamine à l'état gazeux à 298K.

b- En déduire l'enthalpie de vaporisation $\Delta_vH°(C_2H_5NH_2)$ de l'éthylamine à 298K.

5- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 400K sachant qu'à cette température tous les constituants sont à l'état gazeux.

Données :

Les gaz sont supposés parfaits ; R = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

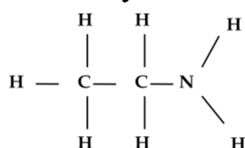
Composé	CO_2 (g)	$C_2H_5NH_2$ (l)	NO_2 (g)	H_2O(l)	C (g)
$\Delta_fH°_{298K}$ (kJ/mol)	-394	-74	33	-286	716

Liaison	H-H	N ≡ N	C-H	N-H	C-C	C-N
$\Delta_lH°_{298K}$ (kJ/mol)	-436	-946	-415	-390	-345	-293

- Chaleur latente de vaporisation de H_2O à 298K: $\Delta_vH°(H_2O) = 44\ kJ.mol^{-1}$
- Capacités calorifiques molaires à pression constante C_p ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

$Cp(C_2H_5NH_2, g) = 7$; $Cp(O_2, g) = 29$; $Cp(H_2O, g) = 34$; $Cp(CO_2, g) = 40$; $Cp(NO_2, g) = 37$

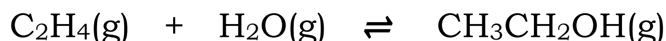
- Formule développée de l'éthylamine:



T.S.V.P.

Exercice 2 : (8 points)

L'éthanol est synthétisé, en phase gazeuse, par addition de l'eau sur l'éthène (éthylène) C_2H_4, en présence d'un catalyseur selon l'équilibre:



$$C_2H_4(g) \quad + \quad H_2O(g) \quad \rightleftharpoons \quad CH_3CH_2OH(g)$$

1- Calculer, pour cette réaction, à 25°C, les valeurs des grandeurs thermodynamiques suivantes et commenter leurs signes :

a- L'enthalpie standard $\Delta_r H^0_{298}$

b- L'entropie standard $\Delta_r S^0_{298}$

c- L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0_{298}$.

2- En industrie, la synthèse de l'éthanol est réalisée à une température de 300°C et sous une pression constante de 70 bar.

a- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 300°C, en supposant que $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$ sont indépendantes de la température.

b- En déduire la valeur de la constante d'équilibre Kp à 300°C.

3- On introduit, initialement, 2 moles d'eau et 2 moles d'éthène à T = 300°C et à P = 70 bar.

a- Calculer la variance du système à l'équilibre. Conclure.

b- Exprimer la constante d'équilibre Kp en fonction de la pression totale et de la pression partielle de H_2O gazeux.

c- Calculer les pressions partielles des constituants du système à l'équilibre.

4- En justifiant votre réponse, précisez le sens de déplacement de l'équilibre si :

a- on augmente la température à P constante.

b- on augmente la pression totale P à T constante.

c- on introduit l'argon (gaz inerte) à T et V constants.

Données :

Enthalpies standard de formation à 298K (en $kJ.mol^{-1}$)

$\Delta_f H°(CH_3CH_2OH , g) = -277,7$; $\Delta_f H°(C_2H_4, g) = 52,3$; $\Delta_f H°(H_2O , g) = -241,8$

Entropies molaires absolues à 298K (en $J.mol^{-1} K^{-1}$)

$S°(CH_3CH_2OH , g) = 282,7$; $S°(H_2O , g) = 188,7$; $S°(C_2H_4, g) = 219,5$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Exercice 3 : (3 points)

On considère, à 25°C, une solution aqueuse S_1 d'ions méthanoate $HCOO^-$ ($pKa_1 = 3,75$) et une solution S_2 d'acide propanoïque CH_3CH_2COOH ($pKa_2 = 4,87$).

1- a- Ecrire les équations des réactions acido-basiques ayant lieu dans chacune des deux solutions.

b- Identifier les couples acide-base qui interviennent dans chaque réaction en précisant le rôle de H_2O.

2- Ecrire la réaction qui a lieu lorsqu'on mélange, à concentrations égales, les deux couples acido-basiques précédents.

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
6 février 2015

Contrôle de Thermochimie
Filière SMPC S1
(Durée 2 heures)

Exercice 1 (7 pts)

Une des étapes de la préparation du tétrachlorure de carbone CCl_4 liquide est la réaction:



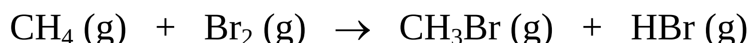
$$CS_2\ (liq)\ +\ 3\ Cl_2\ (g)\ \rightarrow\ CCl_4\ (liq)\ +\ S_2Cl_2\ (liq) \qquad (I)$$

1- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (I) à $T_1 = 298$ K.
2- Calculer la quantité de chaleur qui accompagne la réaction de 100 g de dichlore gazeux à pression constante.
3- Pour maintenir la température du réacteur, dans lequel s'effectue la réaction (I), constante et égale à 25°C ; on le refroidit de l'extérieur à l'aide d'une quantité d'eau initialement à 10°C. Calculer la masse d'eau nécessaire pour chaque 100 g de Cl_2 gazeux consommé.
4- Calculer :
   a- l'enthalpie standard de formation de S_2Cl_2 gazeux,
   b- l'enthalpie standard de la liaison S-S dans S_2Cl_2 gazeux de formule développée Cl-S-S-Cl.

Données:
- Enthalpies standard de formation à 298 K ($kJ.mol^{-1}$) :
$\Delta_fH°(CS_2\ ,\ liq) = 89{,}4$; $\Delta_fH°(CCl_4,\ liq) = -127{,}8$; $\Delta_fH°(S_2Cl_2,\ liq) = -59{,}4$;
$\Delta_fH°(S,\ g) = 280{,}3$; $\Delta_fH°(S,\ s) = 0$
- Enthalpies standard de liaison à 298 K ($kJ.mol^{-1}$)
$\Delta_lH°(S\text{-}Cl) = -276{,}2$; $\Delta_lH°(Cl\text{-}Cl) = -242{,}7$
- Enthalpies standard de vaporisation à 298 K ($kJ.mol^{-1}$) :
$\Delta_{vap}H°(S_2Cl_2) = 41{,}4$
- Capacité calorifique à 298 K ($J.K^{-1}.g^{-1}$) : H_2O (liq) : 4,18
- Masses molaires ($g.mol^{-1}$) : Cl : 35,5

Exercice 2 (6 pts)

Le bromométhane est utilisé comme pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est :



$$CH_4\ (g)\ +\ Br_2\ (g)\ \rightarrow\ CH_3Br\ (g)\ +\ HBr\ (g)$$

1- Calculer et commenter le signe de :
   a- l'enthalpie standard de réaction à 298K,

b- l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.

2- Déduire :

a- l'entropie standard absolue du dibrome à l'état gazeux à 298 K,

b- les entropies standard absolues du dibrome à l'état liquide à 298 K et à 273 K.

Données: à 298 K

	CH_4 (g)	Br_2 (g)	CH_3Br (g)	HBr (g)	Br_2 (liq)
$\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$)	-74,8	30,9	-37,5	-36,4	0
S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	186,2	-	245,9	198,6	-
$\Delta_fG°$ ($kJ.mol^{-1}$)	-50,75	3,13	-28,02	-53,44	0

- Capacité calorifique ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) : Br_2 (liq) : 75,7

Exercice 3 (7 pts)

Dans un réacteur de 2 litres, préalablement vide, on introduit une quantité d'iodure d'ammonium NH_4I solide. Il s'établit l'équilibre suivant :



$$NH_4I(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HI(g)$$

1- Calculer et commenter la valeur de la variance du système à l'équilibre.

2- Exprimer Kp en fonction de la pression totale P_T à l'équilibre.

3- Calculer à la température T_1 = 603 K :

a- la valeur de la constante d'équilibre Kp_1,

b- la valeur de P_T,

c- l'avancement de la réaction à l'équilibre,

d- la densité du mélange gazeux à l'équilibre.

4- A la température T_2 = 800 K, la pression totale à l'équilibre est de 3,12 bar,

a- calculer la valeur de la constante d'équilibre Kp_2,

b- en déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_rH°$ supposée constante dans l'intervalle de température considéré,

c- Que se passerait-il si l'on impose au système une pression totale supérieure à 3,12 bar ?

5- Dans le cas où on introduit dans le réacteur initialement vide, 10^{-2} mol de HI gaz et 10^{-2} mol de NH_3 gaz, aura-t-on formation de NH_4I solide à 800 K ?

Données :

- Enthalpie libre standard de la réaction à 603 K : $\Delta_rG^0_{603}$ = - 2,67 $kJ.mol^{-1}$

- Constante des gaz parfaits : R = 0,082 $L.atm.mol^{-1}.K^{-1}$; R = 8,31 $J. mol^{-1}.K^{-1}$

- Masses molaires ($g. mol^{-1}$) : H :1 ; N : 14 ; I : 127 ; air : 29

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
03 Juillet 2014

FILIERES SMC/SMP
Module de Chimie Générale II (S2)
Extrait du Contrôle de rattrapage

Les exercices I, II et III sont indépendants

Barème : I (6,5 points) ; II (8,5 points); III (5 points)

Exercice I

1- Soit, à 298K, la réaction de chloration du méthane suivante :



$$CH_4\ (g) + 2Cl_2\ (g) \rightarrow CCl_4\ (g) + 2H_2\ (g) \qquad (1)$$

a- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H^0_{298}$.

b- Calculer l'énergie de la liaison C-Cl à 298 K.

c- Ecrire la réaction de formation du tétrachlorure de carbone CCl_4 gazeux

d- Calculer l'enthalpie standard de sublimation du carbone à 298K.

2- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 130°C.

Données : à 298K

$\Delta_f H°(CH_4, g) = -74,9$ kJ mol^{-1} $\Delta_f H°(CCl_4, g) = -106,7$ kJ mol^{-1}

$\Delta_l H°(Cl\text{-}Cl) = -242,7$ kJ mol^{-1} $\Delta_l H°(C\text{-}H) = -414$ kJ mol^{-1}

$\Delta_l H°(H\text{-}H) = -436$ kJ mol^{-1}

$Cp(CCl_4, g) = 83,5$ J mol^{-1}K^{-1} $Cp(H_2, g) = 28,8$ J mol^{-1}K^{-1}

$Cp(CH_4, g) = 35,7$ J mol^{-1}K^{-1} $Cp(Cl_2, g) = 33,9$ J mol^{-1}K^{-1}

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
20 février 2015

Contrôle de rattrapage de Thermochimie
Filière SMPC S1 (Durée 2 heures)

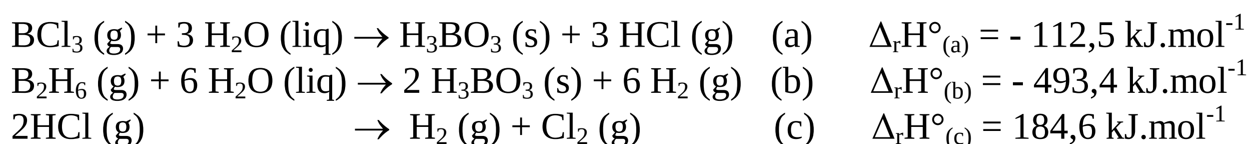
Exercice 1 (10 pts)

Soit la réaction suivante :



$$B_2H_6\,(g) \;+\; 6\,Cl_2\,(g) \;\rightarrow\; 2\,BCl_3\,(g) \;+\; 6\,HCl\,(g) \qquad (I)$$

1- a- Calculer à 298 K l'enthalpie standard de la réaction (I), $\Delta_rH°_{298}$, en utilisant les enthalpies standard des réactions ci-dessous :



$$BCl_3\,(g) + 3\,H_2O\,(liq) \rightarrow H_3BO_3\,(s) + 3\,HCl\,(g) \quad (a) \quad \Delta_rH°_{(a)} = -\,112{,}5\ kJ.mol^{-1}$$
$$B_2H_6\,(g) + 6\,H_2O\,(liq) \rightarrow 2\,H_3BO_3\,(s) + 6\,H_2\,(g) \quad (b) \quad \Delta_rH°_{(b)} = -\,493{,}4\ kJ.mol^{-1}$$
$$2HCl\,(g) \rightarrow H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \quad (c) \quad \Delta_rH°_{(c)} = 184{,}6\ kJ.mol^{-1}$$

b- En déduire la variation de l'énergie interne de la réaction (I) à 298 K.

2- Calculer l'enthalpie standard de formation du diborane B_2H_6 gazeux.

3- a- Ecrire la réaction de formation du diborane B_2H_6 gazeux sachant que B(s) est l'état standard de référence de l'élément bore à 298 K.

b- Etablir le cycle de transformations permettant la détermination de l'enthalpie de liaison $\Delta_lH°$(B-B). Calculer sa valeur.

4- Calculer l'entropie standard de la réaction (I) à 298 K, puis à 450 K.

5- On considère un système réactionnel constitué initialement de 3 moles de dichlore Cl_2 (g) et 3 moles de diborane B_2H_6 (g). Calculer :

a- l'avancement maximal de la réaction,

b- la variation de l'entropie standard de ce système réactionnel à 450 K.

Données:

Espèces chimiques	BCl_3 (g)	HCl (g)	B_2H_6 (g)	Cl_2 (g)
$\Delta_fH°_{298}$ ($kJ.mol^{-1}$)	– 403,8	– 92,3	-	0
$S°_{298}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	293,1	186,9	232,1	223,1
Cp°($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	62,7	29,1	56,4	33,9

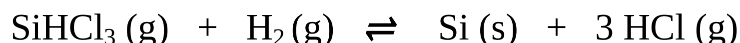
- Enthalpies standard de liaison à 298 K ($kJ.mol^{-1}$) :

$\Delta_lH°$(H-H) = – 436 ; $\Delta_lH°$(B-H) = – 376,6

- Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J. $mol^{-1}.K^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation du bore à 298 K : $\Delta_{sub}H°(B)$ = 565 $kJ.mol^{-1}$

Exercice 2 (10 pts)

Le silicium Si, utilisé dans la fabrication industrielle des composants électroniques, est obtenu par réduction à haute température du trichlorosilane $SiHCl_3$ par le dihydrogène, suivant l'équilibre :



$$SiHCl_3\,(g) + H_2\,(g) \rightleftharpoons Si\,(s) + 3\,HCl\,(g)$$

1- Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction à 298 K et commenter leurs signes.

2- a- En admettant que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction sont indépendantes de la température, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de T.

b- Calculer sa valeur à T = 1200 K.

c- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre Kp à 1200 K.

3- On part d'un mélange stœchiométrique des réactifs porté à 1200K,

a- Etablir l'expression de la pression partielle de HCl, à l'équilibre en fonction de la pression totale P_T et de la pression partielle du dihydrogène P_{H2}.

b- En déduire l'expression de Kp en fonction de P_T et P_{H2}.

c- Calculer la valeur de P_T si P_{H2} du dihydrogène à l'équilibre est de 0,43 bar.

d- Calculer la valeur du taux de transformation α de trichlorosilane $SiHCl_3$

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles ayant réagi}}{\text{nombre de moles initial}}.$$

e- Calculer la valeur de la pression partielle de HCl.

4- Préciser, en justifiant, l'effet sur la formation du silicium de :

a- l'augmentation de la température à P_T constante.

b- l'augmentation de P_T à T constante.

c- l'ajout de l'argon (gaz inerte) à P_T et T constantes.

Données:

Espèces chimiques	$SiHCl_3$ (g)	HCl (g)	Si (s)	H_2 (g)
$\Delta_f H°_{298}$ ($kJ.mol^{-1}$)	– 489,7	– 92,3	0	0
$S°_{298}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	310	187	21	131

- Constante des gaz parfaits : R = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
Année 2012 - 2013
15 Avril 2013

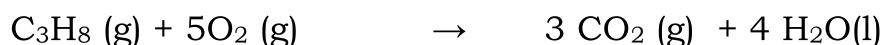
Filière SPMC – S2

1er Contrôle de Chimie Générale II (Durée 2 heures)

I-Réactivité du propane

A-

1- La réaction de combustion :



$$C_3H_8\ (g) + 5O_2\ (g) \rightarrow 3\ CO_2\ (g) + 4\ H_2O(l)$$

2- L'expérience est réalisée dans un calorimètre : Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur :

$$Q_{réact} + Q_c = 0$$

$Q_{réact}$: quantité de chaleur fournie par la réaction
Q_c : quantité de chaleur reçue par le calorimètre.

$$Q_{réact} = -\ Q_c = -(mc)\ \Delta T$$

(mc) ou C : capacité calorifique du calorimètre

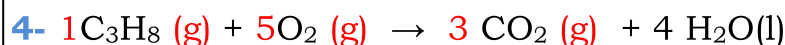
$$Q_{réact} = -22125\ J$$

3- L'expérience est réalisée dans une bombe calorimétrique, donc, à volume constant : la quantité de chaleur $Q_{réact}$ est égale à la variation de l'énergie interne --du système réactionnel : $Q_{réact} = \Delta U = \xi \Delta_C U$

ξ : Avancement de la réaction

$\xi = \frac{m}{M} = 0{,}01 mol$, car la réaction est totale.

$\Delta_C U = \frac{Q_{réact}}{\xi}$ d'où $\Delta_c U = -2212{,}5\ kJ.mol^{-1}$

4- 

$1C_3H_8\ (g) + 5O_2\ (g) \rightarrow 3\ CO_2\ (g) + 4\ H_2O(l)$

L'enthalpie de combustion à 298K, est donnée par la relation :

$\Delta_c H = \Delta_c U + (\Delta\nu_g).RT$ avec $\Delta\nu_g = 3-1-5=-3$

Soit $\Delta_c H = -2219{,}93\ kJ.mol^{-1}$

5- Enthalpie standard de formation de $C_3H_8(g)$ à 298K:

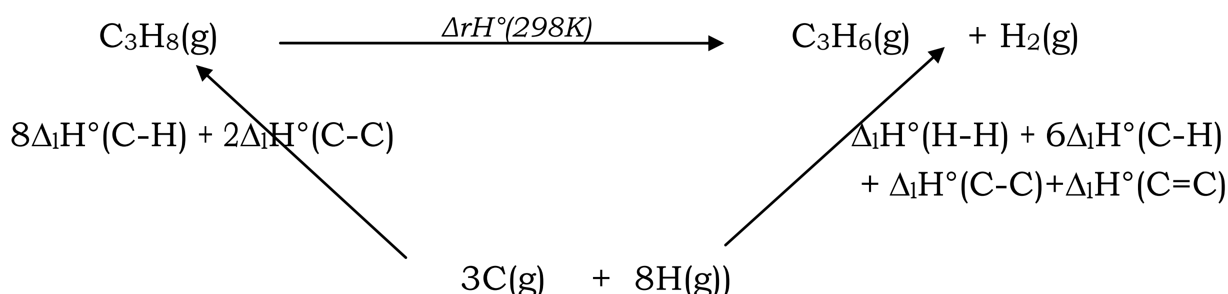
$$\Delta_c H° = 3\Delta_f H°\ (CO,\ g) + 4\Delta_f H°(H_20,\ g) - \Delta_f H°(C_3H_8,\ g)$$

$$\Delta_f H°(C_3H_8,\ g) = 3\Delta_f H°(CO,\ g) + 4\Delta_f H°(H_20,\ g) - \Delta_c H°$$

$$\Delta_f H°(C_3H_8,\ g) = -\ 103{,}92\ kJ.mol^{-1}$$

B-1-

a- Calcul de l'enthalpie de réaction à 298K,à partir des enthalpies de liaison:



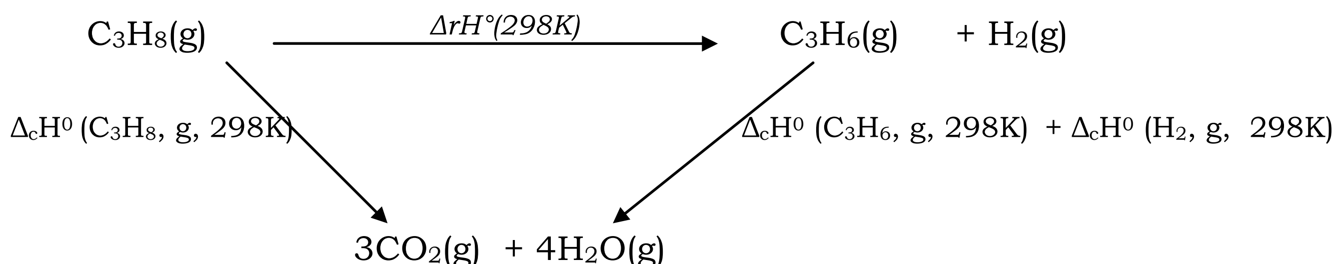
Rq : puisqu'il n'y a pas de changement d'état des constituants, on peut utiliser également, la relation : $\Delta_rH^0 = \sum\Delta_lH°_{\text{liaisons formées}} - \sum\Delta_lH°_{\text{liaisons rompues}}$

$\Delta_rH°(298K) = \Delta_lH°(H-H) + 6\Delta_lH°(C-H) + \Delta_lH°(C-C) + \Delta_lH°(C=C) - 8\Delta_lH°(C-H) - 2\Delta_lH°(C-C)$

$\Delta_rH°(298K) = \Delta_lH°(H-H) - 2\Delta_lH°(C-H) - \Delta_lH°(C-C) + \Delta_lH°(C=C)$

$\Delta_rH°(298K) = 120 kJ. mol^{-1}$

b- Calcul de l'enthalpie de réaction à 298K, à partir des enthalpies de combustion:



$\Delta_rH°(298K) = \Delta_cH^0 (C_3H_8, g, 298K) - \Delta_cH^0 (C_3H_6, g, 298K) - \Delta_cH^0 (H_2, g, 298K)$

$\Delta_rH^0(298K) = 123,07 kJ. Mol^{-1}$

c-

La différence entre les deux valeurs s'explique par le fait que le calcul à partir des énergies de liaison est imprécis. Car les énergies de liaison tabulées sont des valeurs moyennes.

2- $\Delta_r H^0(385K) = \Delta_r H^0(298K) + \int_{298}^{385} [Cp(C_3H_6, g) \;\; + Cp(H_2, g) - Cp(C_3H_8, g)] dT$

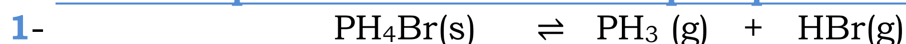
$$\Delta_r H^0(385K) = \Delta_r H^0(298K) + [Cp(C_3H_6, g) + Cp(H_2, g) - Cp(C_3H_8, g)]\Delta T$$

On choisira pour $\Delta_r H^0(298K)$ la valeur la plus précise c'est celle calculée à partir des énergies de combustion , soit : $\Delta_r H^0(298K = 123{,}07\ kJ.mol^{-1}$

D'où : $\Delta_r H^0_{385K} = 124{,}7\ kJ\ .mol^{-1}$

II- Décomposition du bromure de phosphonium

1-



$PH_4Br(s) \rightleftharpoons PH_3\ (g) + HBr(g)$

a-Variance du système à l'équilibre : On appliquera l'expression v = f-r ou bien le relation de Gibbs v = N – r – m + p - φ

Cas général :

nb. de facteurs d'équilibres f: T, P_t, $P_{PH3(g)}$, $P_{HBr(g)}$ →f = 4

nb.de relations entre les facteurs r : Kp = f(T) et P = ∑ Pi → r = 2, v = 4 – 2 = 2

ou bien : v = N – r – m + p – φ, v = 3 – 0 –1 + 2 – 2 = 2

b-Lorsqu'on part de PH_4Br initialement seul, à l'équilibre, on aura formation de la même quantité de matière de PH_3 et de HBr. On aura, donc, la relation supplémentaire $P_{PH3} = P_{HBr(g)}$

T, P_t, $P_{PH3(g)}$, $P_{HBr(g)}$, f = 4

Kp = f(T) , P = ∑ Pi et $P_{PH3} = P_{HBr(g)}$ → r = 3 v = 4 – 3 = 1

Ou bien : v = N – r – m + p – φ v = 3 –1 –1 + 2 – 2 =1

Signification de la variance :

Dans le cas a), v = 2, on peut choisir deux facteurs d'équilibre indépendants sans détruire l'équilibre. (Ou bien : l'état du système à l'équilibre est parfaitement décrit par la connaissance de deux facteurs d'équilibre).

Dans le cas b), v = 1, on peut choisir un seul facteur d'équilibre sans détruire l'équilibre. Ou : un seul paramètre intensif suffit pour connaitre parfaitement l'état du système à l'équilibre.

2-

$\Delta_r H^0(298K) = \Delta_f H^0\ (PH_3, g, 298K) + \Delta_f H^0\ (HBr, g, 298K) - \Delta_f H^0\ (PH_4Br, s, 298K)$

$\Delta_r H^0(298K) = 96{,}5 k.mol^{-1}$

$\Delta_r S^0(298K) = S^0\ (PH_3,g) + S^0\ (HBr,g) - S^0\ (PH_4Br,s)$

$\Delta_r S^0(298K) = 298{,}4\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_r G^0(298K) = \Delta_r H^0(298K) - T\Delta_r S^0(298K)$

$\Delta_r G^0(298K) = 7{,}577\ kJ/mol$

$\Delta_r H^0(298K) > 0$: la réaction est endothermique.

$\Delta_r S^0(298K) > 0$: augmentation du désordre car on a augmentation du nombres de moles de gaz : $\Delta\nu_g = 2 > 0$

$\Delta_r G^0(298K) > 0$: la réaction n'est pas spontanée dans le sens direct à T = 298K et P = 1 bar

3-

$$K_{P1} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right)$$

A T = 298K et P = 1bar $K_{p1} = 0,047$

4- $\Delta_r H^0_{298K} > 0$, si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le endothermique, c'est le sens direct (sens 1).

5- Le calcul de la constante d'équilibre à une autre température nécessite l'utilisation de l'équation de Van't Hoff :

$$Ln\frac{K_{P2}}{K_{P1}} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad K_{P2} = K_{P1}\exp\left[\frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$K_{p2} = 15, 37$

6- Pour déterminer le sens d'évolution du système (qui n'est pas à l'état d'équilibre), il faut calculer la valeur du quotient réactionnel Q et la comparer à la valeur de la constante d'équilibre :

$$Q = P_{PH3} \times .P_{HBr} \quad \text{avec} \quad P_{HBr} = n_{HBr}\frac{RT_2}{V} = P_{PH3}$$

V = 5 L, T_2 = 350 K, $n(PH_3)$ = 0,1 mol et n(HBr) = 0,1 mol .

$$Q = P_{PH3} \times .P_{HBr} = 0,33 < Kp_2$$

Le système évolue dans le sens direct (sens de formation de PH_3 et HBr)

	$PH_4Br(s)$ $\rightleftharpoons$	PH_3 (g) +	HBr(g)	nt
t₀	$\frac{m}{M}$	***0,1***	***0,1***	
ni à t_eq	$\frac{m}{M} - \xi$	$0,1+\xi$	$0,1+\xi$	$2(0,1+\xi)$
Pᵢ	-	$\frac{P_t}{2}$	$\frac{P_t}{2}$	P_t

$$P_{PH3} = P_{HBr} = \frac{P_t}{2}$$

$K_p = P_{PH3} \times P_{HBr}$ $P_{HBr} = \sqrt{K_P}$ $P_{PH3} = .P_{HBr} = 3,92\ bar$

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
24 Avril 2014

Filière SPMC – S2

1er Contrôle de Chimie Générale II (Durée 2 heures)

Corrigé

Exercice 1 (8,5 points)

_1-_

$\Delta_rH°_{298} = 2\Delta_fH°_{298,CO2(g)} + \Delta_fH°_{298,NO2(g)} + 7/2\Delta_fH°_{298,H2O(l)} - \Delta_fH°_{298,C2H5NH2\ (l)}$

$\Delta_rH°_{298} =$ **-1682 kJ/mol**

_2-_

P = 1bar (pression constante)

$Q_p = \xi.\Delta_rH°$ $\xi = 10^{-2}$ mol $Q_p =$ **-16820 J**

_3-_

$\Delta_rH° = \Delta_rU° + (\Delta_r\nu_g)RT$ avec $\Delta_r\nu_g = -7/4$ et $Q_v = \xi.\Delta_rU°$

(ou bien : $Q_p = Q_v + (\Delta n_g)RT$; $Q_v = Q_p - \xi(\Delta_r\nu_g)RT$; $\Delta n_g = \xi(\Delta_r\nu_g)$)

$Q_v =$ **-16776 J**

_4-a_



$\Delta_f H^\circ_{298,\ C2H5NH2(g)}$ = $2\Delta_{sub}H^\circ(C(gr)) - 7/2\Delta_l H^\circ(H\text{-}H) - 1/2\Delta_l H^\circ(N\equiv N) +$
$\Delta_l H^\circ(C\text{-}C) + 5\Delta_l H^\circ(C\text{-}H) + \Delta_l H^\circ(C\text{-}N) + 2\Delta_l H^\circ(N\text{-}H)$

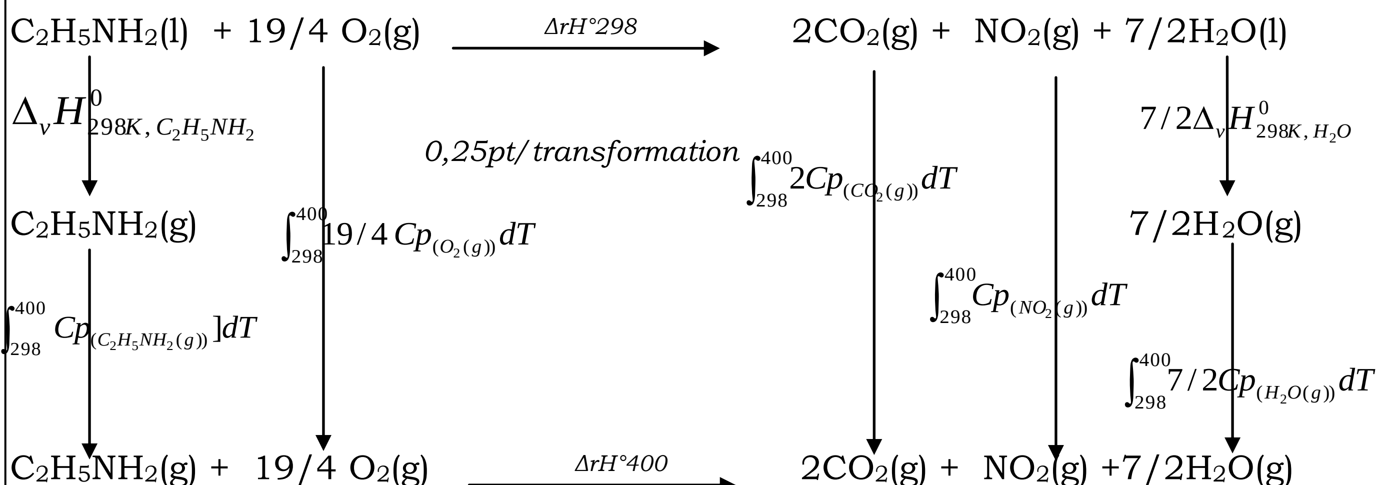
$\Delta_f H^\circ_{298,\ C2H5NH2(g)}$ = **-62 kJ/mol**

4-b-

$C_2H_5NH_2(l)$  $C_2H_5NH_2(g)$

$\Delta_v H^\circ_{298,\ C2H5NH2}$ = $\Delta_f H^\circ_{298,\ C2H5NH2(g)}$ - $\Delta_f H^\circ_{298,\ C2H5NH2(l)}$
$\Delta_v H^\circ_{298,\ C2H5NH2}$ = **12 kJ/mol**

5-



$$\Delta_r H^0_{400} = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{400} [2Cp_{(CO_2(g))} + Cp_{(NO_2(g))} + 7/2Cp_{(H_2O(g))} - 19/4Cp_{(O_2(g))} - Cp_{(C_2H_5NH_2(g))}]dT$$
$$-\Delta_v H^0_{298K,\,C_2H_5NH_2} + 7/2\Delta_v H^0_{298K,\,H_2O}$$

$\Delta_r H^0_{400}$ = **-1530,69 kJ/mol**

***Exercice 2* (8,5 points)**

1- a-

$\Delta_r H^0_{298}$ = $\Delta_f H^\circ(CH_3CH_2OH, g)$ - $\Delta_f H^\circ(C_2H_4, g)$ - $\Delta_f H^\circ(H_2O, g)$
$\Delta_r H^0_{298}$ = **-88,2** kJ.mol^{-1}<0 : La réaction est exothermique

1-b-

$\Delta_r S^0_{298}$ = $S^\circ(CH_3CH_2OH, g)$ - $S^\circ(C_2H_4, g)$ - $S^\circ(H_2O, g)$
$\Delta_r S^0_{298}$ = **-125,5 J.mol^{-1}K^{-1}<0**

le désordre diminue car le nombre de moles de gaz diminue dans le sens direct.

1-c-

$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298}$ - T. $\Delta_r S^0_{298}$

$\Delta_r G^0_{298}$ = **- 50,8 kJ.mol⁻¹**

$\Delta_r G^0_{298} < 0$: <u>Réaction spontanée</u> à T = 298K et P = 1bar

2-a-

$\Delta_r G^0_{573} = \Delta_r H^0_{573}$ - 573. $\Delta_r S^0_{573}$ $\Delta_r H^0_{573} \approx \Delta_r H^0_{298}$ et $\Delta_r S^0_{573} \approx \Delta_r S^0_{298}$

$\Delta_r G^0_{573}$ = **- 16,3 kJ.mol⁻¹**

2-b-

$Kp_T = \exp(\frac{-\Delta_r G^0_T}{RT})$ $Kp_T = \exp(\frac{16,3}{8,31.10^{-3}.573}) \approx$ **30,7**

3-a-

Variance : V = N – r – m + p – φ

V = 3 – 1 – 1 + 0 - 1

m = 1 ($P(H_2O) = P(C_2H_4)$)

p = 0 (P et T sont déjà fixées)

V = F-R

R = 3 : Kp = f(T), $P = \sum P_i$ et $P(H_2O) = P(C_2H_4)$

F = 3 : $P(C_2H_5OH)$, $P(H_2O)$ et $P(C_2H_4)$

V = 0

Conclusion : on ne peut choisir arbitrairement aucun autre facteur d'équilibre.

Ou bien : l'état du système à l'équilibre est complètement défini.

3-b-

$$Kp = \frac{P(C_2H_5OH)}{P(C_2H_4).P(H_2O)}$$ $P(H_2O) = P(C_2H_4)$

$P(C_2H_5OH) = P - P(H_2O) - P(C_2H_4)$

$$Kp = \frac{P - 2P(H_2O)}{(P(H_2O))^2}$$

3-c-

$(P(H_2O))^2 + 0.065.\ P(H_2O) - 2,28 = 0$

$P(H_2O)$ = **1,48 bar**

$P(C_2H_4)$ = **1,48 bar**

$P(C_2H_5OH)$ = **67,04 bar**

4-a

à P constante, si T augmente l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est le sens (2).

Justification: $\frac{dLnKp_T}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ (puisque $\Delta_r H^0 < 0$ => Kp décroit avec T

4-b-

à T constante, si la pression totale augmente l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses. C'est le sens (1)

Justification : $\Delta_r \nu_g = -1$, $Kp = Kx.P^{\Delta_r \nu(g)}$ => Si P augmente Kx doit augmenter .

4-c-

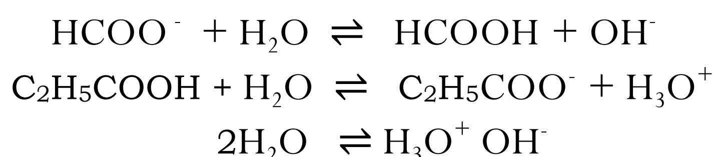
L'introduction d'un gaz inerte à T et V constants n'a pas d'effet sur l'équilibre.

Justification : $Kp = Kn.\left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta_r \nu(g)}$ $\frac{RT}{V}$ est constant, donc Kn reste constant.

(Ou bien : V=cte => les pressions partielles restent constantes.)

Exercice 3 (3 points)

1-a



$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$

$C_2H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5COO^- + H_3O^+$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \; OH^-$

1-b-

Couples acide -base:

Solution S_1 : $HCOOH / HCOO^-$ et H_2O / OH^-

Solution S_2 : $C_2H_5COOH / C_2H_5COO^-$ et H_3O^+ / H_2O

Rôle de H_2O :

H_2O : acide

H_2O : base

2-

$pKa_1 < pKa_2$ => $Ka_1 > Ka_2$ (Ou bien $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{1,12} = 13,18 > 1$)

⇨ l'acide HCOOH est plus fort que l'acide C_2H_5COOH

On a, donc, la réaction :

$HCOOH + C_2H_5COO^-$  $HCOO^- + C_2H_5COOH$

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

Département de Chimie
6 Février 2015

Contrôle de Thermochimie
Filière SMPC S1

Exercice 1

1- $\Delta_rH°_{298} = \Delta_fH°(CCl_4, liq) + \Delta_fH°(S_2Cl_2, liq) - \Delta_fH°(CS_2, liq) - 3\Delta_fH°(Cl_2, g)$

$\mathbf{\Delta_rH°_{298} = -276,6 \ kJ.mol^{-1}}$

2- D'après la réaction : $n_{(Cl2)} - 3\xi_{max} = 0 \rightarrow \xi_{max} = \frac{n_{Cl_2}}{3} = \frac{m_{Cl_2}}{3M_{Cl_2}}$

Soit $\mathbf{\xi_{max} = 0,469 \ mol}$

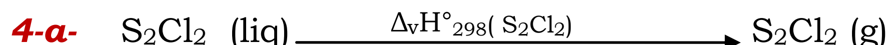
$Qp = \Delta H = \xi_{max} \ . \ \Delta_rH°$

Soit $\mathbf{Qp = -129,9 \ kJ}$

3- La quantité de chaleur libérée par 100g de Cl_2 consommée sera absorbée par une masse d'eau m dont la température passe de 10°C à 25°C

Ainsi on peut écrire :

$Qp + m.Cp_{eau}(T_f - T_i) = 0$ $\quad m = -\frac{Qp}{Cp_{eau}(T_f - T_i)}$ $\quad \rightarrow$ $\mathbf{m = 2071,8g}$

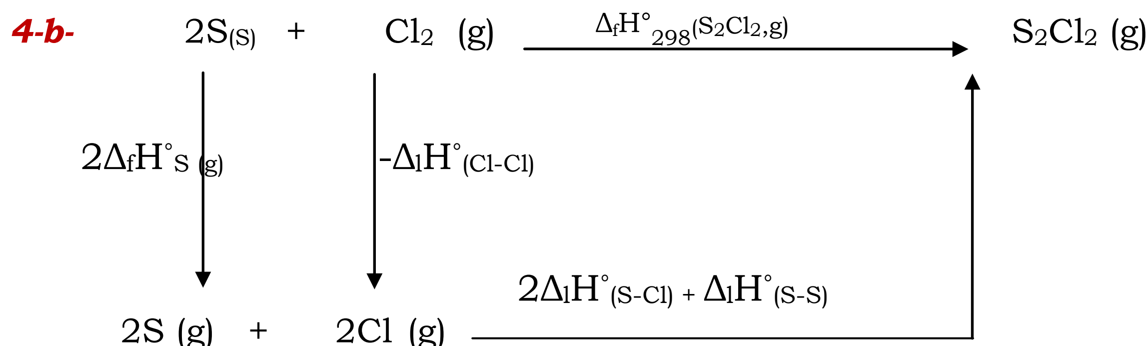
4-a- $S_2Cl_2 \ (liq)$  $S_2Cl_2 \ (g)$

$\Delta_vH°(S_2Cl_2) = \Delta_fH°(S_2Cl_2, g) - \Delta_fH°(S_2Cl_2, liq)$

$\Delta_fH°(S_2Cl_2, g) = \Delta_vH°(S_2Cl_2) + \Delta_fH°(S_2Cl_2, liq)$

$\mathbf{\Delta_fH°_{298}(S_2Cl_2, g) = -18 \ kJ.mol^{-1}}$

4-b-



$2\Delta_lH°(S\text{-}Cl) + \Delta_lH°(S\text{-}S) + 2\Delta_fH°(S, g) - \Delta_lH°(Cl\text{-}Cl) - \Delta_fH°(S_2Cl_2, g) = 0$

$\Delta_lH°(S\text{-}S) = \Delta_lH°(Cl\text{-}Cl) + \Delta_fH°(S_2Cl_2, g) - 2\Delta_lH°(S\text{-}Cl) - 2\Delta_fH°(S, g)$

$\mathbf{\Delta_lH°(S\text{-}S) = -268,9 \ kJ.mol^{-1}}$

Exercice 2

1-a- $\Delta_rH°_{298} = \Delta_fH°(HBr, g) + \Delta_fH°(CH_3Br, g) - \Delta_fH°(CH_4, g) - \Delta_fH°(Br_2, g)$

$\mathbf{\Delta_rH°_{298} = -30 \ kJ.mol^{-1}}$

$\Delta_rH°_{298} < 0$: la réaction est exothermique

1-b- $\Delta_rG°_{298} = \Delta_fG°(HBr, g) + \Delta_fG°(CH_3Br, g) - \Delta_fG°(CH_4, g) - \Delta_fG°(Br_2, g)$

$\Delta_rG°_{298} = -33,84$ kJ.mol^{-1}

$\Delta_rG°_{298} < 0$: la réaction est spontanée dans les conditions standard à T=298K

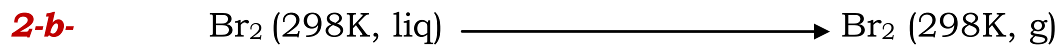
2-a- $\Delta_rG°_T = \Delta_rH°_T - T\Delta_rS°_T \rightarrow \Delta_rS^o_T = \dfrac{\Delta_rH^o_T - \Delta_rG^o_T}{T}$

$\Delta_rS^o_{298} = \dfrac{\Delta_rH^o_{298} - \Delta_rG^o_{298}}{298} = 0{,}01288$ kJ / K.mol **$\Delta_rS°_{298} = 12,9$ J.K^{-1}.mol^{-1}**

$\Delta_rS°_{298} = S°_{298}(HBr, g) + S°_{298}(CH_3Br, g) - S°_{298}(CH_4, g) - S°_{298}(Br_2, g)$

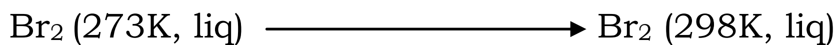
$S°_{298}(Br_2, g) = S°_{298}(HBr, g) + S°_{298}(CH_3Br, g) - S°_{298}(CH_4, g) - \Delta_rS°_{298}$

$S°_{298}(Br_2, g) = 245,4$ J.K^{-1}.mol^{-1}

2-b- Br_2 (298K, liq)  Br_2 (298K, g)

$S^o_{298}(Br_2, g) - S^o_{298}(Br_2, liq) = \dfrac{\Delta_{vap}H^o_{298}}{298} \rightarrow S^o_{298}(Br_2, liq) = S^o_{298}(Br_2, g) - \dfrac{\Delta_{vap}H^o_{298}}{298}$

$S°_{298}(Br_2, liq) = 141,71$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Br_2 (273K, liq)  Br_2 (298K, liq)

$S^o_{298}(Br_2, liq) - S^o_{273}(Br_2, liq) = \int_{273}^{298} Cp(Br_2, liq)\dfrac{dT}{T}$

$\rightarrow S^o_{273}(Br_2, liq) = S^o_{298}(Br_2, liq) - Cp(Br_2, liq)\,Ln\dfrac{298}{273}$

$S°_{273}(Br_2, liq) = 135,08$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Exercice 3

1- Variance : $V = N - r - m + p - \varphi$

N = 3 ; r = 1

m = 1 ($P(NH_3) = P(HI)$)

p = 2 (P et T)

$\varphi = 2$

V = 3 – 1 – 1 + 2 - 2

V = F-R

F = 4 : T, P_T, $P(NH_3)$ et $P(HI)$

R = 3 : Kp = f(T), $P = \sum P_i$ et $P(NH_3) = P(HI)$

V= 4 -3

V = 1

Le système est monovariant

Un seul facteur d'équilibre peut être fixé arbitrairement sans que l'équilibre ne soit détruit (ou la connaissance d'un seul facteur suffit pour déterminer l'état d'équilibre)

2- $Kp_1 = P_{NH_3}.P_{HI}$; $P_T = P_{NH_3} + P_{HI}$ et $P_{NH_3} = P_{HI}$ donc $P_{NH_3} = P_{HI} = \dfrac{P_T}{2}$ et $Kp_1 = \dfrac{P_T^2}{4}$

3- a- A l'équilibre $Kp_T = \exp(\dfrac{-\Delta_rG^0_T}{RT})$ $Kp_1 = \exp(\dfrac{2{,}67}{8{,}31.10^{-3}.603}) = 1{,}7$

3-b- $Kp_1 = \frac{P_T^2}{4}$ donc $P_T = 2\sqrt{Kp_1}$ à T = 603K → **P_T = 2,61 bar**

3-c- ξ = n(NH3) = n(HI) $Kp_1 = n_{NH_3}.n_{HI}.\left(\frac{RT}{V}\right)^2 = \left(\xi\frac{RT}{V}\right)^2 \rightarrow \xi = \frac{V}{RT}\sqrt{Kp_1}$

ξ= 0,053 mol ou bien : $n_T = 2\xi = \frac{P_T V}{RT} \rightarrow \xi = \frac{P_T V}{2RT}$

3-d- la densité du gaz : $d_{gaz} = \frac{M_{gaz}}{M_{air}} = \frac{x_{NH3}.M_{NH3} + x_{HI}.M_{HI}}{29} = \frac{.M_{NH3} + .M_{HI}}{58}$

avec $x_{NH3} = x_{HI} = 1/2$ donc **d_{gaz} = 2,5**

4-a- à T = 800 K P'$_T$ = 3,12 bar donc $Kp_2 = \left(\frac{P'_T}{2}\right)^2 = 2{,}43$

4-b- D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{dLnKp_T}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$$\Delta_r H° = \frac{T_2.T_1}{T_1 - T_2}.R.Ln\frac{Kp_1}{Kp_2}$$ → **ΔrH°= 7,27 kJ.mol^{-1}**

4-c- Comme T est fixée, si on impose une pression supérieure à la pression d'équilibre (P = 3,12 bar), ce dernier sera détruit puisque le système est monovariant.
En effet si P >$P_{T\ éq}$, l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution du nombre de moles gazeuses c'est-à-dire le sens de formation de NH_4I (s) jusqu'à disparition de NH_3 et de HI.

5- Calcul du quotient réactionnel à T = 800 K

$$Q = n_{NH_3}.n_{HI}.\left(\frac{RT}{V}\right)^2 = 10^{-2}.10^{-2}.\left(\frac{0{,}082.800}{2}\right)^2$$ → **Q = 0,11**

Q < Kp_2 = 2,43 donc l'équilibre est favorable dans le sens direct et donc impossible dans le sens inverse : on peut conclure qu'il n'aura pas formation de NH_4I (s).

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

03 juillet 2014

Extrait du corrigé du Contrôle de rattrapage

Chimie Générale II (S2) SMC/SMP

Exercice I (6,5 points)

1-a- $\Delta_r H°_{298} = \Sigma \nu_i \Delta_f H°(\text{produit i}) - \Sigma \nu_j \Delta_f H°(\text{réactif j})$

$\Delta_r H°_{298} = \Delta_f H° (CCl_4, g) + 2\Delta_f H° (H_2, g) - \Delta_f H°(CH_4, g) - 2\Delta_f H°(Cl_2, g)$

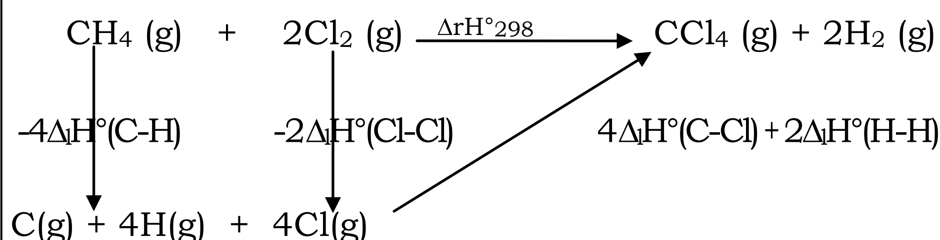
$\Delta_f H° (H_2, g) = \Delta_f H°(Cl_2, g) = 0$

$\Delta_r H°_{298} =$ **-31,8 kJ.mol⁻¹**

b- Puisque tous les constituants du système se trouvent à l'état gazeux, on pourra appliquer la formule:

$$\Delta_r H°_{298} = \Sigma\ \Delta_l H°(\text{liaisons formées}) - \Sigma\ (\Delta_l H°(\text{liaisons rompues})$$

Ou, on établit le cycle:



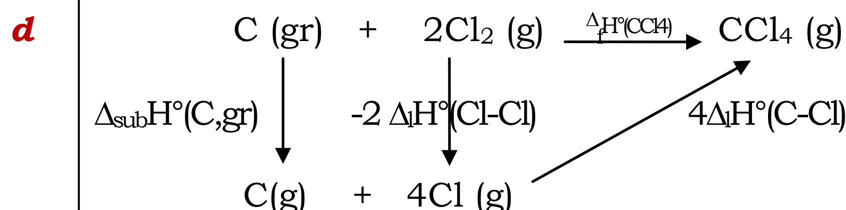
$\Delta_l H°(C\text{-}Cl) = \frac{1}{4}.(\Delta_r H°_{298} - 2\Delta_l H°(H\text{-}H) + 4\Delta_l H°(C\text{-}H) + 2\Delta_l H°(Cl\text{-}Cl))$

$\Delta_l H°(C\text{-}Cl) =$ **-325,3 kJ. mol⁻¹.**

c-



d



$\Delta_{sub} H°(C, gr) = \Delta_f H°(CCl_4, g) - 4\Delta_l H°(C\text{-}Cl) + 2\Delta_l H°(Cl\text{-}Cl)$

$\Delta_{sub} H°(C, gr) =$ **709,1 kJ.mol⁻¹**

Rq: La valeur ainsi calculée est légèrement différente de celle que l'on trouve dans les tables thermodynamiques : $\Delta_{sub} H°(C, gr) = 715$ kJ/mol).
La différence entre les deux valeurs s'explique par le fait que les énergies de liaison utilisées dans les calculs sont des valeurs moyennes, et donc, ne sont pas précises.

2- Tous les constituants du système se trouvent à l'état gazeux, on appliquera la loi de Kirchhoff sans changement d'état:

$$\Delta_r H^0_{T2} = \Delta_r H^0_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H^0_{403} = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{403} [2C_P(H_2, g) + C_P(CCl_4, g) - 2C_P(Cl_2, g) - C_P(CH_4, g)] dT$$

$\Delta_r H^0_{403}$ = -31,8 + (2. 28,8 + 83,5 - 2.33,9 – 35,7).10^{-3} (403-298)

$\Delta_r H^0_{403}$ = -27,9 kJ.mol^{-1}. ($\Delta_r C_p$ = 37,6.10^{-3} kJ.K^{-1}.mol^{-1})